

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11339827 A**(43) Date of publication of application: **10.12.99**

(51) Int. Cl.

H01M 8/02
B05D 5/08
H01M 8/10

(21) Application number: **10147128**(22) Date of filing: **28.05.98**(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **NISHIDA KAZUFUMI**
GYOTEN HISAAKI
HADO KAZUHITO
YASUMOTO EIICHI
KANBARA TERUHISA

(54) **SOLID POLYMER FUEL CELL**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fuel cell having high performance and high safety by forming a separator having an electrode connection body constituted of a polymer electrolytic film and electrode layers with catalyst reaction layers arranged on both faces and feed/discharge passage grooves feeding/discharging fuel to the laminated electrode layers with a carbon material having unsaturated bonding, and providing a water-repellent layer chemically bonded with unsaturated bonding on the feed/discharge passage grooves.

SOLUTION: A water-repellent layer is formed with a silane coupling agent, particularly an alkoxy silane surfactant containing the carbon fluoride group, it contains the compound of formula I or formula II, and it preferably contains one or more kinds of fluororesin, polypropylene, and nylon, where (n) is 0 or an integer, R is the alkylene group, vinylene group, ethynylene group or the group containing silicon and O, (m) is 0 or 1, X is H, the alkyl group, alkoxy group or fluorine-containing alkoxy group, A is the alkyl group, (p) is 0, 1 or 2, and (w) is an integer. The moisture

generated when a solid polymer fuel cell is driven can be efficiently discharged.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



I



II

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-339827

(43) 公開日 平成11年(1999)12月10日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

R

B 0 5 D 5/08

B 0 5 D 5/08

B

H 0 1 M 8/10

H 0 1 M 8/10

A

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-147128

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月28日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 西田 和史

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 行天 久朗

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 羽藤 一仁

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池

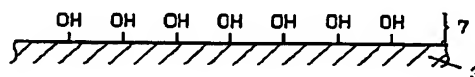
(57) 【要約】

【課題】 高分子電解質型燃料電池の構成要素である、セパレータ板に形成した撥水処理のガス流路溝は、長期使用により撥水剤が欠落し、これにより電池反応による生成水が目詰まりを起こし、燃料の供給排出が阻害されることがある。

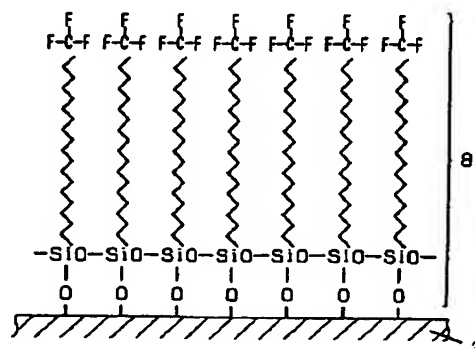
【解決手段】 セパレータを、不飽和結合を有する炭素材料で作製し、供給排出流路溝に前記不飽和結合と化学結合した撥水層を形成する。または、撥水層をシランカップリング剤により形成する。

3 ガス流路溝
7 水酸基
8 撥水層

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素イオン伝導性の高分子電解質膜と前記高分子電解質膜の両面に配した触媒反応層を有する電極層とからなる電極接合体と、前記電極層に燃料ガスを供給排出するための供給排出流路溝を備えた導電性のセパレータとを積層した固体高分子型燃料電池において、前記セパレータは不飽和結合を有する炭素材料を有してなり、前記供給排出流路溝に前記不飽和結合と化学結合した撥水層を備えたことを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項2】 撥水層は、シランカップリング剤により形成したことを特徴とする請求項1記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項3】 水素イオン伝導性の高分子電解質膜と前記高分子電解質膜の両面に配した触媒反応層を有する電極層とからなる電極接合体と、前記電極層に燃料ガスを供給排出するための供給排出流路溝を備えた導電性のセパレータとを積層した固体高分子型燃料電池において、*



但し、

nは0または整数。

Rはアルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、アリーレン基、シリコン

若しくは酸素原子を含む置換基。

mは0又は1。

XはH、アルキル基、アルコキシル基、

含フッ素アルキル基

又は含フッ素アルコキシ基の置換基。

Aはアルキル基。

pは0、1または2。

【化2】



但し、

wは整数。

XはH、アルキル基、アルコキシル基、

含フッ素アルキル基

又は含フッ素アルコキシ基の置換基。

Aはアルキル基。

pは0、1または2。

【発明の詳細な説明】

【0001】

* 前記セパレータの供給排出流路溝にシランカップリング剤を有する撥水層を備えたことを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項4】 撥水層が、フッ素樹脂、ポリプロピレン、およびナイロンよりなる群から選択される少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項2または3記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項5】 シランカップリング剤が、アルコキシシラン系界面活性剤であることを特徴とする請求項2、3または4記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項6】 アルコキシシラン系界面活性剤が、フッ化炭素基を含むことを特徴とする請求項5記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項7】 フッ化炭素基を含むアルコキシシラン系界面活性剤が、(化1)または(化2)で表される化合物を含有することを特徴とする請求項5記載の固体高分子型燃料電池。

【化1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポータブル電源、電気自動車用電源、家庭内電源システム等に使用可能な

常温作動型の固体高分子型燃料電池に係わり、特に単電池を構成するセパレータに設けられるガス流路溝の構成に関する。

【0002】

【従来の技術】常温作動型の固体高分子型燃料電池は、水素などの燃料ガスと酸素などの酸化剤ガスを電気化学的に反応させ、電気と熱を同時に供給するものである。

【0003】スルホン基を有するフッ素樹脂からなる高分子電解質膜の両面には、白金系の金属触媒を担持したカーボン粉末を主成分とする触媒層を密着して形成する。さらに触媒層の外面には、ガス通気性と導電性を兼ね備えた一对の電極層が密着して形成する。電極層の外側には、これらの電極層および電解質の接合体を機械的に固定するとともに、隣接する接合体を互いに電気的に直列に接続するための導電性のセパレータを配する。セパレータの表面には、電極層にガスを供給するためのガス供給流路溝、および電極層からガスを排出するためのガス排出流路溝を形成する。ガス流路溝には、4フッ化エチレン6フッ化プロピレンの共重合体を400℃で焼成する撥水処理を施すことにより、撥水層を設ける。これにより、電池基本単位が構成される。

【0004】一对の電極層のうち、一方には水素などの燃料ガスが供給され、他方には酸化剤ガスが供給される。燃料ガスとして水素を、酸化剤ガスに酸素を用いた場合、外部より供給された水素ガスは、水素ガス供給側の電極、すなわちアノード表面を通過中に電極層に取り込まれ、電極層内部を拡散しながら触媒層に到達する。触媒層の内部の高分子電解質が存在する領域に水素ガスが達すると、高分子電解質と水素ガスの間で電気化学反応が生じられ、水素ガスがイオンとなって高分子電解質膜の内部に取り込まれる。

【0005】一方、酸素ガス供給側の電極、すなわちカソード側でも同様に酸素ガスはカソード表面を通過中に電極層に取り込まれ、電極層の内部を拡散しながらカソード側の触媒層に到達する。カソード側の触媒層に達した酸素ガスは、電解質膜を通してアノード側から供給された水素イオンと反応して水蒸気となる。このとき、電子は外部負荷を通してアノードからカソードへ移動する。この電子の移動を電力として用いるものである。また、このような水素と酸素の電気化学的反応では熱が生じることから、電池内部に冷却水を循環させることにより、電池の温度上昇を抑制するとともに、熱エネルギー源としても利用している。

【0006】固体高分子型燃料電池では、電解質であるイオン交換膜が含水状態でないとイオン伝導性を示さないため、反応ガスはセル温度よりも高い温度で加湿する必要がある。その結果、水蒸気によって反応ガスの濃度が低下し、高出力を可能にするためには電極ならびに電極触媒層内部の反応サイトへの多量のガス供給、すなわちガス供給能の向上が必要となる。

【0007】電極へのガス供給能を向上させるためには、電池の構造材料であるセパレータが重要となる。セパレータは集電体であると同時に、電極平面に対して反応ガスを均一に供給し、かつ余剰の加湿水と生成水を速やかに排出する機能を有さなければならない。そのためセパレータは撥水性および導電性を有する多孔質の材料であることが望ましい。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら多孔質のセパレータは、ガス流量を上げた時やガス流路溝が狭い時など、電池の運転条件や構造条件によっては、ガス圧力が上がり、ガスがリークして、電池性能の低下を招いていた。さらに甚だしい時は、水素と酸素が混合し、爆発の危険性の有る状況に陥ることもしばしばあった。そこで特開平9-55214のように低粘度のビスマレイミド・トリアジン化合物を含浸、低温焼成、または、低粘度のエポキシ樹脂、アクリル樹脂、シアノアクリレート のいずれかを含浸、常温硬化して、ガス不透過性になると、多孔質セパレータと比較してガスのリークは防止される。しかし上記のような樹脂は、耐熱性が低く、ガス流路溝に撥水処理を施せなくなるため水による目詰まりが起り、ガス供給能が低下するという欠点を有していた。

【0009】本発明は、以上の問題点を解決し、高い撥水性を有する、樹脂含浸セパレータを用いることにより、より高性能で安全性の高い固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の課題を解決するため、水素イオン伝導性の高分子電解質膜と前記高分子電解質膜の両面に配した触媒反応層を有する電極層とからなる電極接合体と、前記電極層に燃料ガスを供給排出するための供給排出流路溝を備えた導電性のセパレータとを積層した固体高分子型燃料電池において、前記セパレータは不飽和結合を有する炭素材料を有してなり、前記供給排出流路溝に前記不飽和結合と化学結合した撥水層を備えたことを特徴とする。

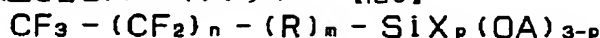
【0011】このとき、撥水層は、シランカップリング剤により形成したことが望ましい。また、本発明は、水素イオン伝導性の高分子電解質膜と前記高分子電解質膜の両面に配した触媒反応層を有する電極層とからなる電極接合体と、前記電極層に燃料ガスを供給排出するための供給排出流路溝を備えた導電性のセパレータとを積層した固体高分子型燃料電池において、前記セパレータの供給排出流路溝にシランカップリング剤を有する撥水層を備えたことを特徴とする。

【0012】以上の構成において、撥水層が、フッ素樹脂、ポリプロピレン、およびナイロンよりなる群から選択される少なくとも一種を含むことが望ましい。

【0013】このとき、シランカップリング剤が、アル

コキシシラン系界面活性剤であることが望ましい。さらに、アルコキシシラン系界面活性剤が、フッ化炭素基を含むことが望ましい。

【0014】また、フッ化炭素基を含むアルコキシシラ*



*ン系界面活性剤が、(化3)または(化4)で表される化合物を含有することが望ましい。

【0015】

【化3】

但し、

nは0または整数。

Rはアルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、アリーレン基、シリコン

若しくは酸素原子を含む置換基。

mは0又は1。

XはH、アルキル基、アルコキシル基、含フッ素アルキル基

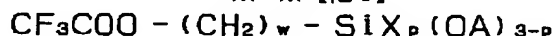
又は含フッ素アルコキシ基の置換基。

Aはアルキル基。

pは0、1または2。

【0016】

※ ※ 【化4】



但し、

wは整数。

XはH、アルキル基、アルコキシル基、含フッ素アルキル基

又は含フッ素アルコキシ基の置換基。

Aはアルキル基。

pは0、1または2。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明は、水素イオン伝導性の高分子電解質膜と前記高分子電解質膜の両面に配した触媒反応層を有する電極層とからなる電極接合体と、前記電極層に燃料ガスを供給排出するための供給排出流路溝を備えた導電性のセパレータとを積層した固体高分子型燃料電池において、ガス流路溝に長期信頼性を有する撥水層を設けるものである。ガス流路溝に撥水層を設ける目的は、固体高分子型燃料電池の駆動時に発生する水分を、効率よく排出するためである。ガス流路溝に撥水層設けないと、電極層から出てきた水分により、ガス流路溝が目詰まりを起こし、燃料の供給排出が阻害されることがある。また、セパレータは、樹脂を含浸しガス透過性を抑えたカーボン材料で作製するのが一般的である。これは、高温での酸化雰囲気に対して、長期に渡り安定性とガス密閉性を維持しなければならないことによる。

【0018】従来、上記のようなセパレータのガス流路溝の撥水剤には、4フッ化エチレン6フッ化プロピレンの共重合体を用い、400℃で焼成していた。しかし、固体高分子型燃料電池を長期間に渡り使用すると、ガス流路溝に設置した撥水剤が次第に取れていき、次第に、燃料の供給排出効率が低下する。

【0019】このような課題を解決するため、本発明の第1の形態は、不飽和結合を有する炭素材料で固体高分子型燃料電池のセパレータのガス流路溝を作製し、ガス流路溝の表面にこの不飽和結合と化学結合した撥水層を形成する。このとき、セパレータは従来の通り、グラッシカーボン等の飽和炭素で作製し、ガス流路溝の表面部分に不飽和結合を有する炭素材料層を形成することもできる。

【0020】また、本発明の第2の形態は、固体高分子型燃料電池のセパレータのガス流路溝に、シランカッ

プリング剤を用いた撥水層を形成する。この方法によると、樹脂含浸セパレータでもガス流路溝に撥水処理を施すことができる。

【0021】本発明の固体高分子型燃料電池の好ましい態様において、シランカップリング剤がフッ化炭素基を含むアルコキシシラン系界面活性剤であると、形成された被膜の撥水性を向上できる。特に、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-(\text{CH}_2)_m-\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ を用いると、高密度な化学吸着層を形成できる。

【0022】このようにして作製した撥水層は、セパレータ板との結合力が極めて高く、長期に渡って高い信頼性を維持することが出来る。

【0023】

【実施例】本発明の実施例を、図面を参照しながら説明する。

【0024】（実施例1）粒径が数ミクロン以下のカーボン粉末を塩化白金酸水溶液に浸漬し、還元処理によってカーボン粉末表面に白金触媒を担持させた。このときのカーボンと担持した白金の重量比は1:1であった。ついで、この白金を担持したカーボン粉末を高分子電解質のアルコール溶液中に分散させ、スラリー化した。

【0025】一方、電極となる厚さ400 μm のカーボン不織布をフッ素樹脂の水性ディスパージョン（ダイキン工業（株）製のネオフロンND1）に含浸して乾燥後、400℃で30分熱処理して撥水性を付与した。

【0026】以上のようにして撥水処理を施したカーボン不織布電極5を2枚用意し、それぞれの片面に前記のカーボン粉末を含むスラリーを均一に塗布して触媒層を形成した。これら2枚のカーボン不織布電極5を、ともに触媒層を形成された面を内側に向け、両者の間に、スルホン基を有するフッ素樹脂からなる厚さが50 μm の高分子電解質膜1を挟んで重ね合わせた後、これを乾燥した。

【0027】ここで、電極5は長さおよび幅をともに10cmとし、一回り大きい長さおよび幅が12cmの高分子電解質膜1の中央に配置した。このようにして得られた電極5と高分子電解質膜1の接合体では、高分子電解質膜1とカーボン不織布電極7が、白金を担持したカーボン粉末と高分子電解質からなる触媒層2によって結合されていることが確認された。

【0028】電極5と高分子電解質膜1の接合体を、その両面からカーボン製のフェノール樹脂を含浸しガス透過性を抑えたセパレータ4で挟み込み、単電池を得た。セパレータ4は、厚さが4mmで、その表面には切削加工により幅および深さがいずれも1mmのガス流路溝3を同一方向に多数刻んだ後、以下のようにして撥水処理が施した。

【0029】図2において、セパレータ4を10分程度超音波洗浄し、ガス流路溝3を300W5分程度プラズマ処理して、ガス流路溝3に活性水素を含む水酸基7を

付与した。プラズマ処理は、0.05 Torrの酸素プラズマで、10分間の交流100Wで実施した。次に、5wt%の $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ のメタノール溶液を作り、ガス流路溝3に塗布して、室温で1時間乾燥を行った後、100℃で15分間焼成し、ガス流路溝3にシロキサン結合を介して共有結合した $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ による撥水層8を高密度に形成した。

【0030】ここで、セパレータ4と高分子電解質膜1との間を電気的に絶縁し、かつ内部のガスの漏出を抑制するために、シール材6としてフッ素系樹脂製のシートを両者の間に挟み込んだ。

【0031】電池の単電池積層方向の両面に冷却板を兼ねたエンドプレート11を配し、積層方向に10kgf/cm²で加圧保持した。アノードには水素ガスを、カソードガスには空気を、それぞれ水素ガスの利用率が70%、空気の利用率が20%となるように供給した。また、それぞれのガス供給部には温度調節装置および加湿装置を設け、供給ガスの温度は、基本的に電池温度と同じに設定し、湿度は、供給ガスの露点温度が電池温度より15℃～35℃低くなるように設定した。

【0032】本実施例の電池の電流-電圧特性を図2に示した。ただし、特性評価用の電池には、図1に示したようにして単電池を10個積層したものをを用いた。なお、比較例として、セパレータ4にフッ素樹脂の水性ディスパージョンで撥水処理を施した従来の電池の特性を併せて表した。比較例の電池では高電流密度で出力すると性能が大きく低下するのに対し、本実施例の電池は、高電流密度で出力しても高い性能を維持することを見出した。

【0033】さらに、電流密度を0.4A/cm²としたときの電池電圧の時間変化を評価した。その結果を図5に示した。図5において、比較例の電池は、駆動時間と共に電池出力が低下するが、本実施例の物は、長期に渡り、優れた特性を維持することを確認した。この原因は、上記発明の実施の形態で記載したように、従来の固体高分子型燃料電池は長期間に渡り使用すると、ガス流路溝に設置した撥水剤が次第に取れていき、次第に燃料の供給排出効率が低下するが、本発明のものは、撥水層と基板との結合力が強く、長期安定性を実現したものと考える。

【0034】なを、本実施例では、撥水層として、シランカップリング剤をもちいて、シロキサン結合を介した $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 層を形成したが、（化1）および（化2）に示したように、同族のシランカップリング剤をもちいても、同様の結果を得ることが出来た。

【0035】（実施例2）セパレータ4に5wt% $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ のメタノール溶液による処理を行った他は実施例1と同様にして単電池を作製し

た。

【0036】本実施例の電池の電流－電圧特性を図2に示した。ただし、特性評価用の電池には、図1に示したようにして単電池を10個積層したものをを用いた。図2より、本実施例の電池は、高電流密度で出力しても高い性能が維持されることが判った。

【0037】（実施例3）本実施例では、セパレータのガス流路溝の表面を、不飽和結合を有する炭素材料でコーティングし、この不飽和結合と化学結合した撥水層を形成した例を示す。

【0038】実施例1で用いたフェノール樹脂を含浸したカーボン性のセパレータ4において、ガス流路溝の表面に、1モル／1の3塩化硼素／ベンゼン溶液を塗りつけ、窒素ガス循環雰囲気中、500℃で20分加熱した。この部分をX線光電子分析により炭素の電子状態を解析したところ、4配位のσではない電子状態の炭素が存在することを確認した。この原因は、硼素の導入により硼素と二重結合した炭素が発生したものと考えられる。

【0039】次に、5wt%の CF_3 、 $(CF_2)_2$ 、 $(CH_2)_2Si(OCH_3)_2$ のメタノール溶液を作り、ガス流路溝3に塗布し、室温で1時間乾燥を行った後、120℃で1時間焼成することで、ガス流路溝3に撥水層8を形成した。

【0040】このセパレータを用いて、撥水層以外は実施例1と同一の電池を作製し、特性評価を行った。その結果を図6に示した。特性評価の条件は実施例1と同一である。図6において、本実施例に電池の長期安定性に優れたものであることが確認できた。

【0041】

【発明の効果】本発明によると、セパレータの生成水に*

* よる目詰まりやガスのリークが無く、電極への均一かつ高いガス供給能を実現し、高出力な固体高分子型燃料電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例の単電池の断面図

【図2】本発明の第1の実施例における、撥水層の分子構造を示した図

【図3】本発明の第1の実施例の固体高分子型燃料電池の主要部を示した図

10 【図4】本発明の第1の実施例の固体高分子型燃料電池の電流－電圧特性を示した図

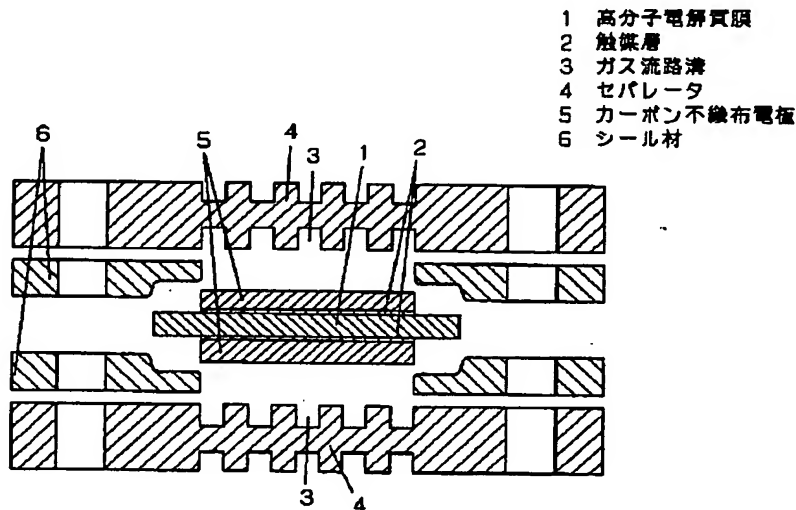
【図5】本発明の第1の実施例の固体高分子型燃料電池の電圧－時間特性を示した図

【図6】本発明の第3の実施例の固体高分子型燃料電池の電圧－時間特性を示した図

【符号の説明】

- 1 高分子電解質膜
- 2 触媒層
- 3 ガス流路溝
- 20 4 セパレータ
- 5 カーボン不織布電極
- 6 シール材
- 7 水酸基
- 8 撥水層
- 9 集電版
- 10 エンドプレート
- 11 水素入口
- 12 水素出口
- 13 空気入口
- 14 空気出口

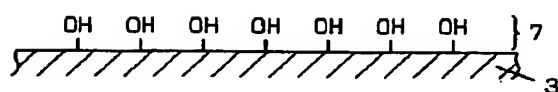
【図1】



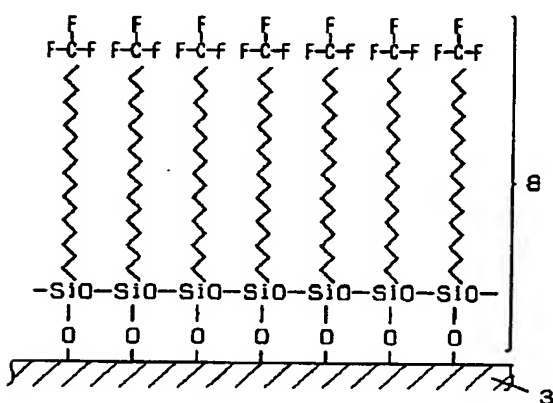
【図2】

- 3 ガス流路溝
7 水酸基
8 撥水層

(a)

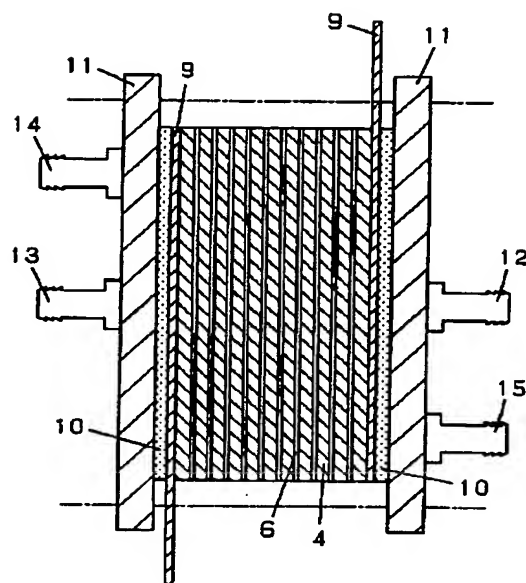


(b)

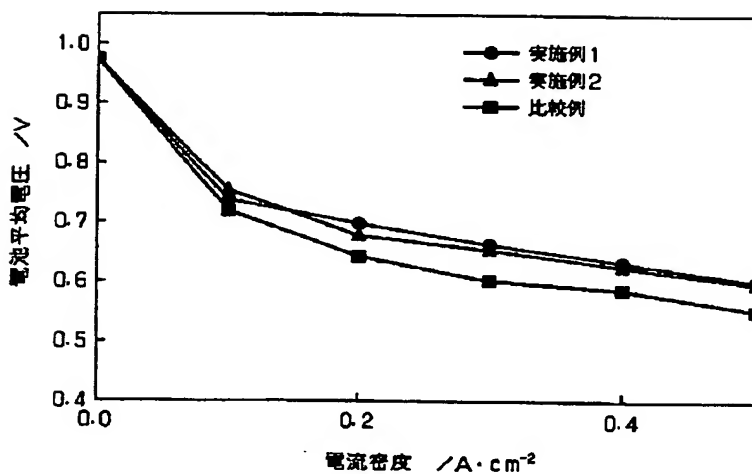


【図3】

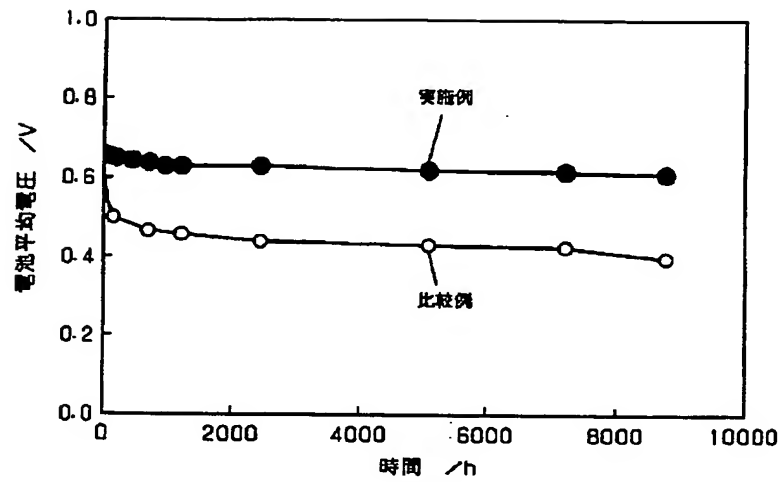
- 4 セパレータ
6 シール材
9 集電板
10 絶縁板
11 エンドプレート
12 水素入口
13 水素出口
14 空気入口
15 空気出口



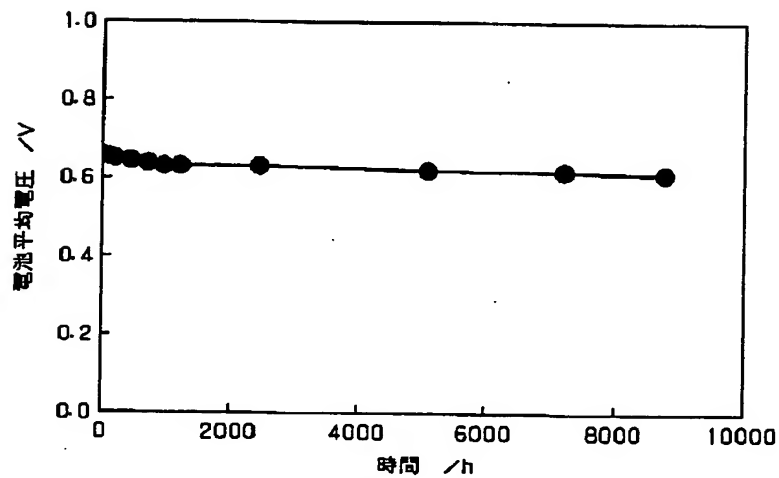
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 安本 栄一
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 神原 輝壽
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内